

⑩公開特許公報(A) 昭63-178101

識別記号	行内整理番号	④公開 昭和63年(1988) 7月22日
④Int. Cl. *		
C 08 B	6779-4C	著在請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)
	31/04	
	37/08	
	A-6779-4C	

④発明の名称 多糖のアルキル置換フェニルカルバイメート誘導体

①特價 8262-65989

出 版 昭 62(1987)3 月 20 日

昭61-62828 特開 昭61-62828

昭62-49144

傳 出 兵團恩尼德市武備之莊實！丁巳24-11

田 一 大阪府油田市旭丘3-4-11

上野丁製法式
大阪府堺市銚肉町一番地
大阪府旭市旭丘五丁目

2000

路
途
中

四

(従来の技術)

1. 発明の名称

多量のアルキル置換フェニルカルバニート

発明者

特許請求の範囲

水酸基80%乃至100%が下記一般式(1)で示される通で置換された多量(即ち、カルボキシ)のアルキル置換フェニルカルバニートを主成分とする組成物(以下、本発明)。

式(1)

式(2)

式(3)

式(4)

式(5)

式(6)

式(7)

式(8)

式(9)

式(10)

式(11)

式(12)

式(13)

式(14)

式(15)

式(16)

式(17)

式(18)

式(19)

式(20)

式(21)

式(22)

式(23)

式(24)

式(25)

式(26)

式(27)

式(28)

式(29)

式(30)

式(31)

式(32)

式(33)

式(34)

式(35)

式(36)

式(37)

式(38)

式(39)

式(40)

式(41)

式(42)

式(43)

式(44)

式(45)

式(46)

式(47)

式(48)

式(49)

式(50)

式(51)

式(52)

式(53)

式(54)

式(55)

式(56)

式(57)

式(58)

式(59)

式(60)

式(61)

式(62)

式(63)

式(64)

式(65)

式(66)

式(67)

式(68)

式(69)

式(70)

式(71)

式(72)

式(73)

式(74)

式(75)

式(76)

式(77)

式(78)

式(79)

式(80)

式(81)

式(82)

式(83)

式(84)

式(85)

式(86)

式(87)

式(88)

式(89)

式(90)

式(91)

式(92)

式(93)

式(94)

式(95)

式(96)

式(97)

式(98)

式(99)

式(100)

式(101)

式(102)

式(103)

式(104)

式(105)

式(106)

式(107)

式(108)

式(109)

式(110)

式(111)

式(112)

式(113)

式(114)

式(115)

式(116)

式(117)

式(118)

式(119)

式(120)

式(121)

式(122)

式(123)

式(124)

式(125)

式(126)

式(127)

式(128)

式(129)

式(130)

式(131)

式(132)

式(133)

式(134)

式(135)

式(136)

式(137)

式(138)

式(139)

式(140)

式(141)

式(142)

式(143)

式(144)

式(145)

式(146)

式(147)

式(148)

式(149)

式(150)

式(151)

式(152)

式(153)

式(154)

式(155)

式(156)

式(157)

式(158)

式(159)

式(160)

式(161)

式(162)

式(163)

式(164)

式(165)

式(166)

式(167)

式(168)

式(169)

式(170)

式(171)

式(172)

式(173)

式(174)

式(175)

式(176)

式(177)

式(178)

式(179)

式(180)

式(181)

式(182)

式(183)

式(184)

式(185)

式(186)

式(187)

式(188)

式(189)

式(190)

式(191)

式(192)

式(193)

式(194)

式(195)

式(196)

式(197)

式(198)

式(199)

式(200)

式(201)

式(202)

式(203)

式(204)

式(205)

式(206)

式(207)

式(208)

式(209)

式(210)

式(211)

式(212)

式(213)

式(214)

式(215)

式(216)

式(217)

式(218)

式(219)

式(220)

式(221)

式(222)

式(223)

式(224)

式(225)

式(226)

式(227)

式(228)

式(229)

式(230)

式(231)

式(232)

式(233)

式(234)

式(235)

式(236)

式(237)

式(238)

式(239)

式(240)

式(241)

式(242)

式(243)

式(244)

式(245)

式(246)

式(247)

式(248)

式(249)

式(250)

式(251)

式(252)

式(253)

式(254)

式(255)

式(256)

式(257)

式(258)

式(259)

式(260)

式(261)

式(262)

式(263)

式(264)

式(265)

式(266)

式(267)

式(268)

式(269)

式(270)

式(271)

式(272)

式(273)

式(274)

式(275)

式(276)

式(277)

式(278)

式(279)

式(280)

式(281)

式(282)

式(283)

式(284)

式(285)

式(286)

式(287)

式(288)

式(289)

式(290)

式(291)

式(292)

式(293)

式(294)

式(295)

式(296)

式(297)

式(298)

式(299)

式(300)

式(301)

式(302)

式(303)

式(304)

式(305)

式(306)

式(307)

式(308)

式(309)

式(310)

式(311)

式(312)

式(313)

式(314)

式(315)

式(316)

式(317)

式(318)

式(319)

式(320)

式(321)

式(322)

式(323)

式(324)

式(325)

式(326)

式(327)

式(328)

式(329)

式(330)

式(331)

式(332)

式(333)

式(334)

式(335)

式(336)

式(337)

式(338)

式(339)

式(340)

式(341)

式(342)

式(343)

式(344)

式(345)

式(346)

式(347)

式(348)

式(349)

式(350)

式(351)

式(352)

式(353)

式(354)

式(355)

式(356)

式(357)

式(358)

式(359)

式(360)

式(361)

式(362)

式(363)

式(364)

式(365)

式(366)

式(367)

式(368)

式(369)

式(370)

式(371)

式(372)

式(373)

式(374)

式(375)

式(376)

式(377)

式(378)

式(379)

式(380)

式(381)

式(382)

式(383)

式(384)

式(385)

式(386)

式(387)

式(388)

式(389)

式(390)

式(391)

式(392)

式(393)

式(394)

式(395)

式(396)

式(397)

式(398)

式(399)

式(400)

式(401)

式(402)

式(403)

式(404)

式(405)

式(406)

式(407)

式(408)

式(409)

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、セルロース以外の多価のカル
バマート誘導体についても鋭意研究の結果、セ
ルロースを主とする多価のアルキル置換フェニルカ
ルバマート誘導体が容易に製造でき、優れた不
透性膜を有することを発見し、本発明を完成
するに至った。

(式)中、R¹、R²は水素原子もしくは炭素数1乃至
5のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一
つは炭素数1乃至5のアルキル基であり、R³は水素原子もしくは炭素数1乃至5のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一つは炭素数1乃至5のアルキル基である。

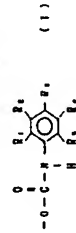
(1)

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{R}^1 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{R}^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{R}^3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2 \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$$

本発明者らは、セルロース以外の多価のカル
バマート誘導体についても鋭意研究の結果、セ
ルロースを主とする多価のアルキル置換フェニルカ
ルバマート誘導体が容易に製造でき、優れた不
透性膜を有することを発見し、本発明を完成
するに至った。

し一つは炭素量1乃至8のアルキル基である。) 即ち、本発明は水加量の80%乃至100%が規定一単位(1)で示される形で置換された多環(但し、セロロースを除く)のアルキル置換フェニルカルバノート誘導体に係るものである。


$$\frac{1}{2}$$

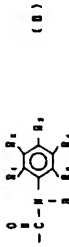
-2-

REF ID: A63-178101 (2)

(式中、 $P_1 \sim P_8$ は水素原子もしくは炭素数1乃至8のアルキル基であり、そのうちの少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基である。)

本發明における多環とは、合成多環、天然多環及び天然物形成多環のいずれかを問はず、光學活性であればいかなるものでも良いが、好ま

示すれば $\alpha=1.4$ -グルカン(アミロース、アミロペクチン)、 $\alpha=1.6$ -グルカン(デキストラン)、 $\beta=1.6$ -グルカン(アズツタン)、 $\beta=1.3$ -グルカン(例えば、カードラン、シゾフィラン等)、 $\alpha=1.3$ -グルカン($\beta=1.1$ -グルカン(Cross-Link多糖))、 $\beta=1.4$ -ガラクトサン、 $\beta=1.4$ -マンナン、 $\alpha=1.6$ -マナン、 $\beta=1.2$ -フラクタン(イヌリン)、 $\beta=2.6$ -フラクタン(レバント)、 $\beta=1.4$ -キシタン、 $\beta=1.3$ -キシタン、 $\beta=1.4$ -キシルタン、 $\beta=1.4$ -アラビノセラルブタン(ギムチン)、アルガン、アガロース、アルギン酸等であり、アミロースを含有する糊粉なども含まれる。



一般式(Ⅱ)の $R_1 \sim R_4$ は水素原子もしくは炭

素数1乃至8のアルキル基、好ましくは水素原子もしくはメチル基で、そのうち少なくとも一つは炭素数1乃至8のアルキル基であり、好ましくはメチル基である。

本発明に係るカルバニート誘導体の合成には、通常のアルコロールとイソシアナートからウレタコンを生ずる反応をその適用である。例えば、適当な溶媒中で三級アミン等のルイス塩基、またはは酸化合物等のルイス酸を触媒として、対応するイソシアナートと多価アルコールを反応させることにより得ることができる。また、イソシアナートの合成は、例えば、対応するアミン誘導体のアミノ基にホスゲンを用いることにより容易に得ることがである。

本発明の多相カルバメート結晶体を分離するために、化合物とその光學異性体とを分離する目的として、ガスクロマトグラフィー、液相クロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、蒸留クロマトグラフィーなどのクロマトグラフィー法を用いるのが一般的であるが、この他、分離を行う上でも有効である。

特開昭63-178101(5)

注) ①: Phはフェニル基を示す。
②: αは分断係数、()内はその複素性を示す。

4. 図面の簡単な説明
第1図は実施例3で得られた生成物の赤外線吸収スペクトル、第2図はその C¹³:C¹ O¹⁸:O¹⁶ (9:1:1) 可増部の赤外線吸収スペクトルである。

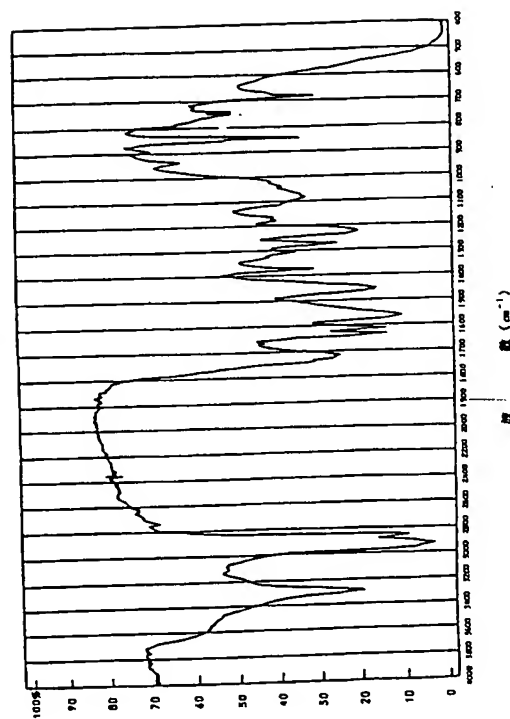
ca. 内径0.46mmのカラムに充填した(これをカラム1とする)。
又、同様に実施例5で得られたデキストラントリス (3.5-ジメチルフェニルカルバマート) を固持させたものをカラム2に充填した(これをカラム2とする)。
これらのカラムにより、得られた生成物としてヘキサノ-3-アプロパノール (90/10) を用い、波数0.5at/m、温度25℃の条件下で、表-3に示す各固持させた化合物の光学分解を行ったところ、表-3に示すような良好な結果が得られた。

表-3

ラセミ体	カラム1	カラム2
Ph ₃ C-CH ₂ -OH	1.57 (1)	1.57 (1)
トレガー型基	—	1.26 (1)
トランス-スチレンオキシド	1.38 (1)	—
2,2'-ジヒドロキシ-6,6'-ジメチルフェニル	1.54 (1)	—
CONHPh	1.44 (1)	1.35 (1)

出願人代理人 吉 谷 孝 雄

第 1 図



特開昭63-178101(6)

表-2の続き

ラセミ体	α ¹	α ²	α ³
<chem>c1ccccc1</chem>	0.55 (1)	1.11	0.75
Co(acac) ₃	4.90 (1)	~1	—
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc32)C(F)(F)F</chem>	1.49 (1)	1.15	0.81

注) ①: Phはフェニル基を示す。
Tr: トリチル基 (Ph₃C-) を示す。
acac: アセチルアセトン基を示す。
②: α¹, α², α³は表-1と同じ意味を示す。

表-2

ラセミ体	α ¹	α ²	α ³
<chem>c1ccccc1</chem>	0.22 (1)	~1	—
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc32)C(F)(F)F</chem>	0.30 (1)	~1	—
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc32)C(F)(F)F</chem>	1.73 (1)	1.07	—
Tr-CH ₂ -OH	0.56 (1)	1.27	—
CONHPh	0.90 (1)	1.33	1.10
<chem>c1ccc2c(c1)c(c3ccccc32)C(F)(F)F</chem>	1.31 (1)	1.17	0.74
<chem>c1ccccc1</chem>	0.53 (1)	1.10	—

実施例 4

アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) の合成

アミロース0.800 g (4.93mmol)、p-トルイルイソシアネート5.07 g (38.1mmol)、ピリジン40 mlを100℃で2時間加熱攪拌した後、400 mlのメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、80℃で3時間減圧乾燥後、アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) を得た。

収量2.39 g (85.9%)であった。
得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

実測値 (1): 62.79 5.46 7.39
計算値 (1): 64.16 5.56 7.48

実施例 5

デキストラントリス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) の合成

デキストラン1.00 g (8.17mmol)、N,N-ジメチルアセチルアミド50 ml、塩化リチウム1.5 gを

100℃で30分間加熱攪拌しデキストランを溶解した。さらに、3.5-ジメチルフェニルイソシアネート8.69 g (59.7mmol)、ピリジン2.0 mlを加え、100℃で2時間加熱攪拌した後、1.5 lのメタノールに投入した。生じた沈澱をガラスフィルターで吸め、メタノールで洗浄し、40℃で2時間減圧乾燥後、デキストラントリス (3,5-ジメチルフェニルカルバマート) を得た。

収量2.49 g (66.6%)であった。
得られた生成物の元素分析値を以下に示す。

実測値 (1): 64.55 6.17 6.78
計算値 (1): 65.66 6.18 6.70

応用例 3

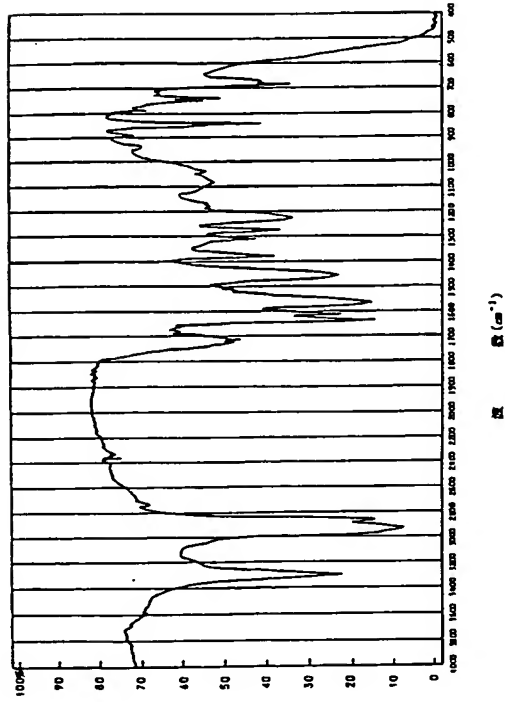
シリカゲル (8.μm) 担持剤クロマトグラフ (4000, 10mm) を3-アミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) の分離に用いた。実施例4で得られたアミローストリス (4-メチルフェニルカルバマート) を用いて、ステチレン製の長さ25

実例 4

実施例 6 で得られたキサンビス (3.5-
-ジメチルフェニルカルバノート) 0.675g
を12mlのクロロホルムに溶解し、3-アミ
ノプロピトリエトキシシランで処理した
シリカゲル (E.メル社製) クロスタフ
514000, 10 μ m) 2.70g に4回に分けて固持
した。ヘキサン/2-アプロノール (90/
10) で活性分別した後、ヘキサン/流動ベ
ラフィン (2/1) に分瓶させ、スラー
法により長さ25cm、内径0.46cmのカラムに
充填し、光学分析用カラムとした。

このカラムにより、得られたヘキサ
ン/2-アプロノール (90/10) を用い、
流速0.5 ml/min、温度25℃の条件下で、
図-4 に示す各組のラセミ化合物の光学分
別を行ったところ、図-4 に示すような結
果が得られた。

図 2



手 続 正 誤 (自説)

実例 6

昭和 62 年 6 月 5 日

キサンビス (3,5-ジメチルフェニルカ
ルバノート) の合成

特許庁長官 黒田明雄 殿

1. 事件の表示
特開昭 62-65989 号

2. 発明の名称
多量のアルカル置換フェニルカルバノート
試薬体

3. 修正をする者
事件との関係 特許出願人
(250)ダイヤル化学工業株式会社

4. 代理人
東京都中央区日本橋浜山町 1 の 3 中井ビル
(5389) 弁理士 古 谷 啓 一

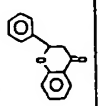
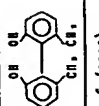
5. 修正の理由
明細書の発明の詳細な説明の欄
に、
得られた生成物の元素分析値を以下に示
す。

6. 修正の内容
(1) 明細書 2 頁 3 行及び 4 行間に次の記載を
加える

	C	H	N
実験値 (%)	63.95	6.09	6.60
計算値 (%)	64.57	6.14	6.57

ラセミ化合物	光学活性	旋光度 (°)	比旋光度 (°)	光学純度 (%)	光学純度 (%)	光学純度 (%)	光学純度 (%)
キサンビス (3,5-ジメチルフェニルカルバノート)	+	1.79 (+)	1.05	1.15	0.84	1.44	1.41
キサンビス (3,5-ジメチルフェニルカルバノート)	-	1.46 (+)	1.23	1.41	1.16	1.72 (+)	1.38
キサンビス (3,5-ジメチルフェニルカルバノート)	-	2.36 (-)	2.64 (-)	1.65	1.42	1.16	1.38

表-4の続き

ラセミ体	1'	2'	3'
	1.33	1	—
	2.97	1.02	—
Co(acac)3	1.60	2.57	2.20 (1)

注) 1) Ph, Tr, acac は表-2 と同じ意味を示す。
2) 1', 2', 3' は表-1 と同じ意味を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.